

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-295225

(43)Date of publication of application : 29.10.1999

(51)Int.Cl.

G01N 21/73

(21)Application number : 10-102470

(71)Applicant : KAWASAKI STEEL CORP

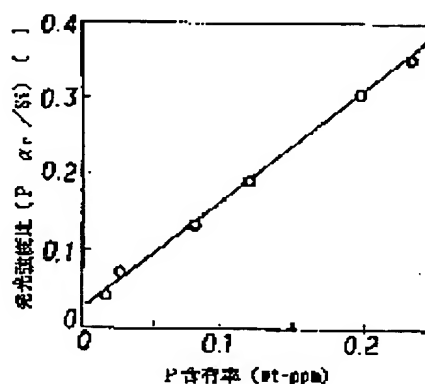
(22)Date of filing : 14.04.1998

(72)Inventor : FUJIMOTO KYOKO
SHIMURA MAKOTO

(54) METHOD AND DEVICE FOR SENSITIVELY AND QUICKLY ANALYZING PHOSPHOR AND BORON IN SILICON MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method and device that sensitively and quickly analyze phosphor and boron in a silicon material.
SOLUTION: A silicon material is directly inserted into high-temperature plasma for excitation light emission, each light emission intensity of phosphor, the background of the phosphor, boron, the background of the boron, and silicon is measured, light emission intensity ratio is obtained, where the light emission intensity is shown by the expressions of light emission intensity ratio = (the light emission intensity of the phosphor - the light emission intensity of the background of the phosphor)/(the light intensity of the silicon) (I) and light emission intensity ratio = (the light emission intensity of the boron - the light emission intensity of the background of the boron)/(the light intensity of the silicon) (II), and phosphor concentration and boron concentration are obtained according to the calibration curve of the light emission intensity ratio, the light emission intensity ratio being obtained in the same manner by the silicon material where the phosphor concentration and the boron concentration are known, the phosphor concentration, and the boron concentration.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-295225

(43) 公開日 平成11年(1999)10月29日

(51) Int.Cl.⁶

G 0 1 N 21/73

識別記号

F I

G 0 1 N 21/73

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-102470

(22) 出願日 平成10年(1998) 4月14日

(71) 出願人 000001258

川崎製鉄株式会社

兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

(72) 発明者 藤本 京子

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内

(72) 発明者 志村 眞

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 小林 英一

(54) 【発明の名称】 シリコン材料中のリン、ホウ素の高感度迅速分析方法および分析装置

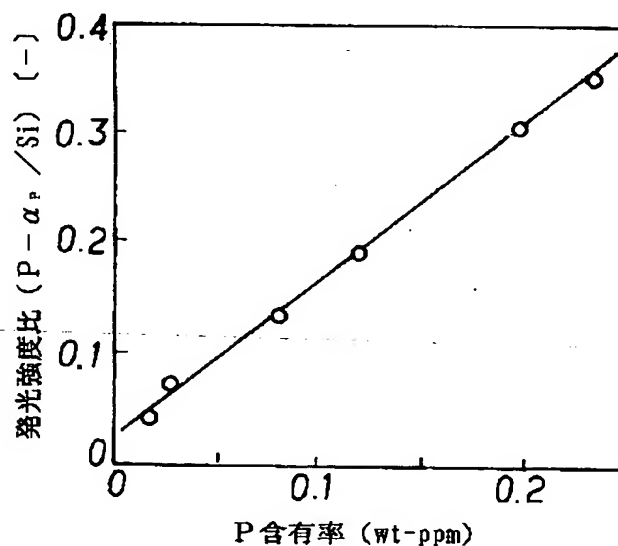
(57) 【要約】

【課題】 シリコン材料中のリン、ホウ素の高感度迅速分析方法および分析装置の提供。

【解決手段】 シリコン材料を、直接、高温のプラズマ中に挿入して励起発光させ、リン、リンのバックグラウンド、ホウ素、ホウ素のバックグラウンドおよびケイ素それぞれの発光強度を測定し、下記式(1)、(2)で示される発光強度比を求め、該発光強度比と、リン濃度、ホウ素濃度既知のシリコン試料を用いて同様に得られた発光強度比とリン濃度、ホウ素濃度との検量線とからリン濃度、ホウ素濃度を求めるシリコン材料中のリン、ホウ素の高感度迅速分析方法、および分析装置。

発光強度比 = (リンの発光強度 - リンのバックグラウンドの発光強度) / (ケイ素の発光強度) (1)

発光強度比 = (ホウ素の発光強度 - ホウ素のバックグラウンドの発光強度) / (ケイ素の発光強度) (2)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリコン材料を、直接、高温のプラズマ中に挿入して励起発光させ、リンの発光強度、リンのバックグラウンドの発光強度およびケイ素の発光強度の三者を同時に測定し、下記式(1)で示される発光強度比を求めると共に、リン濃度既知のシリコン試料を用いて上

記

$$\text{発光強度比} = (\text{リンの発光強度} - \text{リンのバックグラウンドの発光強度}) / (\text{ケイ素の発光強度}) \cdots \cdots (1)$$

【請求項2】 シリコン材料を、直接、高温のプラズマ中に挿入して励起発光させ、ホウ素の発光強度、ホウ素のバックグラウンドの発光強度およびケイ素の発光強度の三者を同時に測定し、下記式(2)で示される発光強度比を求めると共に、ホウ素濃度既知のシリコン試料を用いて上記三者の発光強度を同時に測定し下記式(2)に基

記

$$\text{発光強度比} = (\text{ホウ素の発光強度} - \text{ホウ素のバックグラウンドの発光強度}) / (\text{ケイ素の発光強度}) \cdots \cdots (2)$$

【請求項3】 高温プラズマによって発光する発光部(1)を有するプラズマ・トーチ(3)と、前記発光部(1)に試料を直接挿入するための試料挿入装置(2)と、前記発光部(1)からの発光を分光する分光部(8)と、該分光部(8)で分光された(a)リンの発光強度、(b)リンのバックグラウンドの発光強度および(c)ケイ素の発光強度の三者を同時に測定するための検出器(9a, 9b, 9c)と、前記分光部(8)で分光された(d)ホウ素の発光強度、(e)

記

$$\text{発光強度比} = (\text{リンの発光強度} - \text{リンのバックグラウンドの発光強度}) / (\text{ケイ素の発光強度}) \cdots \cdots (1)$$

$$\text{発光強度比} = (\text{ホウ素の発光強度} - \text{ホウ素のバックグラウンドの発光強度}) / (\text{ケイ素の発光強度}) \cdots \cdots (2)$$

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、太陽電池や半導体、電子材料などに用いられる高純度シリコン材料などシリコン材料中のリン、ホウ素の分析方法に関し、特に、シリコン材料中の微量リン、微量ホウ素を高精度かつ迅速に定量することが可能なシリコン材料中のリン、ホウ素の高感度迅速分析方法および分析装置に関する。

【0002】

【従来の技術】リンは励起エネルギーやイオン化エネルギーが他の金属元素に比べて大きいため、原子吸光法やICP分析法での分析感度が悪く、直接分析では、ppmレベル以下の微量域には対応できない。シリコン材料中のリンの分析に関しても同様で、例えば、シリコンウエハや太陽電池などで製品特性に大きな影響を与える元素としてリンの分析要求が高いにも係わらず、提案されている高感度分析手法は数少ない。

【0003】シリコン材料中のリンの分析法としては、機器分析法として、シリコンウエハを対象として、赤

記三者の発光強度を同時に測定し下記式(1)に基づいて得られた発光強度比とリン濃度との相関式である検量線を求め、該検量線と前記したシリコン材料についての発光強度比とからシリコン材料中のリン濃度を求めることを特徴とするシリコン材料中のリンの高感度迅速分析方法。

づいて得られた発光強度比とホウ素濃度との相関式である検量線を求め、該検量線と前記したシリコン材料についての発光強度比とからシリコン材料中のホウ素濃度を求めることを特徴とするシリコン材料中のホウ素の高感度迅速分析方法。

ホウ素のバックグラウンドの発光強度および(c)ケイ素の発光強度の三者を同時に測定するための検出器(9d, 9e, 9c)と、前記検出器(9a, 9b, 9c, 9d, 9e)で得られた前記5者の発光強度(a), (b), (c), (d), (e)に基づき下記式(1)、(2)で示される発光強度比を演算する機能を備えたデータ処理部(5)を有することを特徴とするシリコン材料中のリン、ホウ素の高感度迅速分析装置。

外線吸収法[B. O. Kolbesen: Appl. Phys. Letters, 27, 353 (1975)]やフォトルミネッセンス法[田島道夫: 応用物理, 47, 376 (1978)]による定量法が検討、確立されているが、前者は試料の光入出射面を平坦で平滑に仕上げるための試料調製が煩雑で長時間を要し、一方、後者は、装置自体が大がかりで、分析にも半日程度の長時間を要するといった問題があった。

【0004】一方、高純度シリコン材料中の微量ホウ素の分析法としては、一般的には試料を水酸化アルカリで溶解したりあるいはその溶液で加圧溶解したりして溶液化し、電解法や抽出法で濃縮した後、湿式分析法や高周波プラズマ(ICP)分析法などによる溶液分析法で定量する方法が用いられている。しかしながら、これらの湿式分析法では試料溶液の調製および測定に長時間(数時間以上)を要するため、例えば生産現場でのオンサイト分析など迅速な分析要求に対応することはできない。

【0005】また、通常溶液分析法であるICP発光分析法のプラズマ中に黒鉛カップに入れた試料を直接挿入してその中の不純物元素を迅速に分析しようとする方法が

検討・報告されている[E. D. Salin, G. Horlick: Anal. Chem., 51, 2284 (1979)]。上記した試料直接挿入法の固体試料への適用例としては、生体・環境試料[M. Abuduah, T. Hasegawa, H. Haraguchi: Spectrochim. Acta, 39B, 1129 (1984)]をはじめ、Ni基合金などの金属試料[C. W. McLeod, P. A. Clarke, D. J. Mowthorpe: Spectrochim. Acta, 41B, 63 (1986)]が挙げられるが、ppm以下の微量域およびシリコン材料分析への適用は検討されていない。

【0006】またホウ素は沸点が高く(3927℃)、試料カップ素材である黒鉛とも難揮発性の炭化物を形成し易いことから、単にプラズマ中で加熱するだけではホウ素を高感度に検出することはできない。ホウ素のような難揮発性の元素の原子化促進のために、これらの元素を低沸点のハロゲン化物に変換することを目的として、塩化銀(AgCl)やポリフルオロエチレン(PTFE)を添加した報告[G. Zaray, J. A. C. Broekaert, F. Leis: Spectrochim. Acta, 43B, 241 (1988)]がある。

【0007】しかしこの方法は、操作が煩雑な上、ハロゲン化試薬自体に起因するバックグラウンドや不純物の影響も無視できない。さらに、ハロゲン化試薬の沸点が低いため、本発明が対象とする金属シリコンなどのシリコン材料に適用する際には、シリコンが溶解あるいは気化する前に試薬のみが蒸発してしまい、ハロゲン化の効果が得られない。

【0008】一方プラズマ形成ガス(キャリアガス)の一部に0.1%程度のフロンを混入させて炭化物の生成を抑制した旨の報告[G. K. Kirkbriht, Z. Li-Xing: Analyst, 107617 (1982)]もあるが、長時間に渡る分析ではフッ素の連続注入による石英製の試料導入部および石英製のプラズマトーチの損傷やトーチ先端部への炭素の付着などが生じ、分析精度を低下させるため、実用的でない。

$$\text{発光強度比} = (\text{リンの発光強度} - \text{リンのバックグラウンドの発光強度}) / (\text{ケイ素の発光強度}) \cdots \cdots (1)$$

第2の発明は、シリコン材料を、直接、高温のプラズマ中に挿入して励起発光させ、ホウ素の発光強度、ホウ素のバックグラウンドの発光強度およびケイ素の発光強度の三者を同時に測定し、下記式(2)で示される発光強度比を求めると共に、ホウ素濃度既知のシリコン試料を用いて上記三者の発光強度を同時に測定し下記式(2)に基

$$\text{発光強度比} = (\text{ホウ素の発光強度} - \text{ホウ素のバックグラウンドの発光強度}) / (\text{ケイ素の発光強度}) \cdots \cdots (2)$$

前記した第2の発明においては、プラズマ形成ガス中に、水素、ハロゲンガス、ガス状ハロゲン化物および水蒸気から選ばれる1種または2種以上を添加することがより好ましい。

【0014】第3の発明は、高温プラズマによって発光する発光部1を有するプラズマ・トーチ3と、前記発光部1に試料を直接挿入するための試料挿入装置2と、前記発光部1からの発光を分光する分光部8と、該分光部8で分光された(a)リンの発光強度、(b)リンのバック

グ

グラウンドの発光強度および(c)ケイ素の発光強度の三者を同時に測定するための検出器9a, 9b, 9cと、前記分光部8で分光された(d)ホウ素の発光強度、(e)ホウ素のバックグラウンドの発光強度および(c)ケイ素の発光強度の三者を同時に測定するための検出器9d, 9e, 9cと、前記検出器9a, 9b, 9c, 9d, 9eで得られた前記5者の発光強度(a), (b), (c), (d), (e)に基づき下記式(1)、(2)で示される発光強度比を演算する機能を備えたデータ処理部5を有することを特徴とするシリコン材料中のリン、ホウ

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記した従来技術の問題点を解決し、太陽電池や半導体、電子材料などに用いられる高純度シリコン材料などシリコン材料中の微量リン、微量ホウ素を、高精度で迅速に分析することが可能なシリコン材料中のリン、ホウ素の高感度迅速分析方法および分析装置を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】第1の発明は、シリコン材料を、直接、高温のプラズマ中に挿入して励起発光させ、リンの発光強度、リンのバックグラウンドの発光強度およびケイ素の発光強度の三者を同時に測定し、下記式(1)で示される発光強度比を求めると共に、リン濃度既知のシリコン試料を用いて上記三者の発光強度を同時に測定し下記式(1)に基づいて得られた発光強度比とリン濃度との相関式である検量線を求め、該検量線と前記したシリコン材料についての発光強度比とからシリコン材料中のリン濃度を求めることを特徴とするシリコン材料中のリンの高感度迅速分析方法である。

【0012】

【課題を解決するための手段】第2の発明は、シリコン材料を、直接、高温のプラズマ中に挿入して励起発光させ、ホウ素の発光強度、ホウ素のバックグラウンドの発光強度およびケイ素の発光強度の三者を同時に測定し、下記式(2)で示される発光強度比を求めると共に、ホウ素濃度既知のシリコン試料を用いて上記三者の発光強度を同時に測定し下記式(2)に基づいて得られた発光強度比とホウ素濃度との相関式である検量線を求め、該検量線と前記したシリコン材料についての発光強度比とからシリコン材料中のホウ素濃度を求めることを特徴とするシリコン材料中のホウ素の高感度迅速分析方法である。

【0013】

【0014】第3の発明は、高温プラズマによって発光する発光部1を有するプラズマ・トーチ3と、前記発光部1に試料を直接挿入するための試料挿入装置2と、前記発光部1からの発光を分光する分光部8と、該分光部8で分光された(a)リンの発光強度、(b)リンのバック

素の高感度迅速分析装置である。

【0015】

発光強度比 = (リンの発光強度 - リンのバックグラウンドの発光強度) / (ケイ素の発光強度) (1)

発光強度比 = (ホウ素の発光強度 - ホウ素のバックグラウンドの発光強度) / (ケイ素の発光強度) (2)

前記した第3の発明においては、プラズマ・トーチ3のプラズマ形成ガス中に、水素、ハロゲンガス、ガス状ハロゲン化合物および水蒸気から選ばれる1種または2種以上を添加するためのガス導入装置を付設することが好ましい。

【0016】なお、上記した第1の発明～第3の発明におけるプラズマとしては、ラジオ波あるいはマイクロ波放電によって生成するAr、HeあるいはN₂の高周波プラズマを用いることが好ましい。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳細に説明する。前記した第1の発明においては、黒鉛カップなどの試料カップに収納したシリコン材料を、直接、高温のプラズマ中に挿入して励起、発光させ、リンの発光強度、リンのバックグラウンドの発光強度およびケイ素の発光強度の三者を同時に測定する。

【0018】また、前記した第2の発明においては、黒鉛カップなどの試料カップに収納したシリコン材料を、直接、高温のプラズマ中に挿入して励起、発光させ、ホウ素の発光強度、ホウ素のバックグラウンドの発光強度およびケイ素の発光強度の三者を同時に測定する。この場合、好ましくは、高温のプラズマを形成せしめるためのArなどのプラズマ形成ガス中に、ホウ素の気化を促進するために、水素、Cl₂、Br₂、F₂などのハロゲンガス、塩化水素、臭化水素、フッ化水素などのハロゲン化合物のガスおよび水蒸気から選ばれる1種または2種以上を添加することによってホウ素の発光強度は増大し、一層の高感度化が可能になる。

【0019】リン、ホウ素、ケイ素の発光分析線（：測定波長）としては、分析が必要とするレベルの濃度に対

発光強度比 (P - α_P / Si) = (リンの発光強度 - リンのバックグラウンドの発光強度) / (ケイ素の発光強度) (1)

また、ホウ素の分析の場合は、同時に測光したホウ素の発光強度、ホウ素のバックグラウンドの発光強度およびケイ素の発光強度の三者から、下記式(2)で示される発

発光強度比 (B - β_B / Si) = (ホウ素の発光強度 - ホウ素のバックグラウンドの発光強度) / (ケイ素の発光強度) (2)

ケイ素は含有量が高く、正味の発光強度に対するバックグラウンドの発光強度の影響はかなり小さいため、特にケイ素のバックグラウンド補正を行う必要はないが、測定装置の条件が許すならば、ケイ素の発光分析線（：測定波長）近傍に干渉のないバックグラウンド波長を設定し、そこでの測定強度を用いてケイ素の発光強度のバックグラウンド補正を行えば、より一層の分析精度の向上が可能である。

応した発光強度が得られるような感度を有する発光分析線であれば任意に選定することが可能であるが、シリコンなどの共存元素の干渉の少ない発光分析線として、リンであればPI 178.29nm あるいはPI 177.44nm、ホウ素であればBI 182.64nm あるいはBI 249.7nmなどの波長が望ましい。

【0020】また、ケイ素は含有量が高いため、任意の波長を用いることができるが、プラズマ中でリン、ホウ素と類似の挙動を示す例えばSiI 251.6nmの原子線を用いる方が、蒸発量補正（：ケイ素の発光強度比補正）時に装置変動の影響を受けず、より高精度な分析が可能になる。バックグラウンドの波長としては、ケイ素および他の予想される共存成分の干渉のなるべく少ない波長を選択する必要があり、リンとホウ素に対して別々に設定してもよく、また、リンとホウ素の測定波長が比較的近傍のリンとホウ素の測定波長を選択した場合には一つのバックグラウンド波長で測定した強度をバックグラウンド強度として用いることもできる。

【0021】例えば、PI 178.29nm とBI 182.64nm を測定波長として用いる場合には180nm近傍でバックグラウンドの発光強度の測定を行うことができる。このため、前記した第3の発明におけるリンのバックグラウンドの発光強度の検出器9bと、ホウ素のバックグラウンドの発光強度の検出器9eを1台として兼用することも可能である。

【0022】次に、リンの分析の場合は、同時に測光したリンの発光強度、リンのバックグラウンドの発光強度およびケイ素の発光強度の三者から、下記式(1)で示される発光強度比（以下発光強度比 (P - α_P / Si) とも記す）を求める。

光強度比（以下発光強度比 (B - β_B / Si) とも記す）を求める。

【0023】

【0024】リン、ホウ素の濃度が既知の試料を用いて上記と同様の方法により作成したリンとケイ素に関する発光強度比 (P - α_P / Si) とリン濃度との相関式である検量線またはホウ素とケイ素に関する発光強度比 (B - β_B / Si) とホウ素濃度との相関式である検量線を用いて試料中のリン濃度（＝リン含有率）、ホウ素濃度（＝ホウ素含有率）に換算する。

【0025】次に、図3に、本発明のシリコン材料中の

リン、ホウ素の高感度迅速分析装置の一例を、断面図によって示す。図3において、1は高温プラズマによって発光する発光部、2は発光部1に試料を直接挿入するための試料挿入装置、3はプラズマ・トーチ、4は分光、検出器、5はデータ処理部、6はArなどのプラズマ形成ガス、7は集光レンズ、8は回折格子を用いた分光部、9a, 9b, 9c, 9d, 9eは光電子増倍管を用いた検出器、12は試料カップ、13はキャリアガス漏出防止用蓋、14は試料カップの軸部、15は試料カップ駆動装置、16は水素、ハロゲンガス、ガス状のハロゲン化物、水蒸気導入用のガス導入装置、20はICP（高周波誘導結合プラズマ）を示す。

【0026】なお、本発明においては、分光部8としては、上記した回折格子に代えてプリズムを用いることも可能であり、分光の方式は特に制限されるものではない。また、本発明においては、検出器9a, 9b, 9c, 9d, 9eとしては、上記した光電子増倍管に代えてCCD(charge coupled device) 検出器を用いることも可能であり、検出器の方式は特に制限されるものではない。

【0027】本発明においては、前記した分析方法を実現するために、下記の構成からなる分析装置を用いることが好ましい。

(1)：高温プラズマによって発光する発光部1を有するプラズマ・トーチ2；なお、本装置は、図3に示すように、ホウ素の高感度化のために、ホウ素のハロゲン化用のハロゲンガス、ガス状ハロゲン化物、ホウ素の水素化用の水素、ホウ素の酸化物生成のための水蒸気から選ばれる1種以上のガスをプラズマ・トーチ3のプラズマ形成ガス中に添加するためのガス導入装置16を付設することが好ましい。

【0028】(2)：発光部1に試料を直接挿入するための試料挿入装置3；

(3)：分光、検出器4；発光部1からの発光を分光し、リン、ホウ素およびケイ素の三者それぞれの発光強度とリンのバックグラウンドの発光強度およびホウ素のバックグラウンドの発光強度を測定する分光、検出器。

【0029】(4)：データ処理部5；分光、検出器4で得られたリンの発光強度およびホウ素の発光強度それぞれに対するリンのバックグラウンドの発光強度の補正およびホウ素のバックグラウンドの発光強度の補正を行うと共に、ケイ素の発光強度に基づき試料蒸発量補正（：ケイ素の発光強度比補正）を行うデータ処理部。

【0030】試料蒸発量補正は、ケイ素の発光強度に基づき、前記した式(1)、(2)によって行う。リン、ホウ素の測定波長として200nm以下の真空紫外域の波長を用

$$\text{発光強度比 } (P - \alpha_p / Si) = (\text{リンの発光強度} - \text{リンのバックグラウンドの発光強度}) / (\text{ケイ素の発光強度}) \cdots \cdots (1)$$

$$\text{発光強度比 } (B - \beta_B / Si) = (\text{ホウ素の発光強度} - \text{ホウ素のバックグラウンドの発光強度}) / (\text{ケイ素の発光強度}) \cdots \cdots (2)$$

次に、上記したそれぞれの発光強度比と、予め湿式分析

いる場合には、分光器として真空型あるいは不活性ガス置換型の分光器を用い、集光レンズなど光が透過する部分にMgFなど真空紫外域波長の透過率の高い素材のものをを用いることによって、より高感度な測定が可能になる。

【0031】以上述べた本発明によれば、マトリックスであるケイ素の分光干渉、さらには試料カップをプラズマ中に挿入することによって生ずるホワイトノイズと呼ばれるバックグラウンド増大の影響を受けずに、サブppm以下へ定量下限を広げ、高精度の分析を行うことが可能となった。また、ホウ素分析において、試料をプラズマ中に挿入する際に、プラズマ形成ガス中に、ハロゲンガス、ガス状ハロゲン化物、水素および水蒸気から選ばれる1種または2種以上を添加することによって、ホウ素の気化効率が増大し、極めて簡易な方法で、ホウ素の発光強度が増大し、ホウ素の一層の高感度分析が可能となる。

【0032】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。

（実施例）前記した図3に示す本発明の分析装置を用いてシリコン材料中のリン、ホウ素の分析を行った。

【0033】プラズマ形成ガスとしてはArを用いた。分光、検出器4は真空型を用い、光電子増倍管9a~9eはPI 178.29nm、BI 182.64nm、バックグラウンドとして180.00nm、SiI 261.6nmの波長に設定した。集光レンズ7はMgF製のものを用いた。また、水素、ハロゲンガス、ガス状ハロゲン化物、水蒸気導入用のガス導入装置16におけるガス状ハロゲン化物導入装置としては、温度調整機能の付いたバブリング装置に塩酸(1+1)を入れ、5℃恒温としてキャリアガスを0.8l/minで通過させ、プラズマ中に導入する装置構成とした。

【0034】試料カップ12は容量50μlの中空黒鉛製を用い、断面直径1mmの黒鉛製の軸部に接続した。試料量は20mgを用い、下部を開放にしたプラズマトーチ3の下方から、プラズマを点灯した状態で直接プラズマ中へ挿入した。この時生ずる発光強度を、光電子増倍管9a~9eで測定し、データ処理部5に転送する。

【0035】データ処理部5においては各発光シグナルの積分強度を算出し、リンの発光強度、ホウ素の発光強度、リンのバックグラウンドの発光強度、ホウ素のバックグラウンドの発光強度、ケイ素の発光強度から下記式(1)、(2)に基づいて、発光強度比 $(P - \alpha_p / Si)$ 、発光強度比 $(B - \beta_B / Si)$ を算出する。

法によってリン濃度およびホウ素濃度が既知のシリコン

試料を用いて上記と同様の方法により作成しておいた①リンに関する発光強度比 ($P - \alpha_P / Si$) とリン濃度との相関式である検量線および②ホウ素に関する発光強度比 ($B - \beta_B / Si$) とホウ素濃度との相関式である検量線とからシリコン材料中のリン濃度 (: P含有率)、ホウ素濃度 (: B含有率) に換算する。

【0036】図1に、本発明の方法、装置によって得られたリンの検量線を示し、図2に、本発明の方法、装置によって得られたホウ素の検量線を示す。なお、本検量線作成に際しては、図3に示すガス導入装置から前記した装置によって塩化水素と水分を含有するArをプラズマ・トーチ3に導入した。リンは、試料をプラズマ中に挿入後5秒後から15秒間、ホウ素は、5秒後から25秒間の発光シグナルを積分した。

【0037】なお、試料内の偏析の影響を低減するため、各試料を3回ずつ分析してその平均値を用いた。バックグラウンド補正によって、シグナル/バックグラウンド比は大きく向上し、リン含有率およびホウ素含有率が0.1 ~ 0.2wt-ppm 以下の微量域でも検量線の直線性は良好で、本方法が高純度シリコン材料中のリンおよびホウ素の迅速高感度分析手法として有用であることが分かる。

【0038】次に、図1、図2に示す検量線を用いて本発明の方法、装置および検量線作成時と同様の分析方法によって実際試料中のリンおよびホウ素を定量した結果を、表1および表2に示す。表1に示されるように、本発明によって、リン含有率 : 0.07wt-ppmレベルの試料が標準偏差 $\sigma = 0.005$ wt-ppm で定量することが可能となった。

【0039】また、表2に示されるように、ホウ素含有率 : 0.17wt-ppmレベルの試料が標準偏差 $\sigma = 0.021$ wt-ppm で定量することが可能となった。さらに、上記した本発明の分析方法、分析装置によれば、試料調製が、分析対象の試料を試料カップに収納するために切り出すか、粉碎するのみでよく、簡易かつ短時間で行うことができる。

【0040】また、試料の高温プラズマ中への挿入から発光強度比の算出迄の所要時間が1試料当たり1~3分であり、極めて迅速に分析することが可能となった。

【0041】

【表1】

試料No.	リン含有率	
	試料A *	試料B **
1	0.07	0.13
2	0.07	0.16
3	0.08	0.17
平均値	0.073	0.153
σ	0.005	0.021

備考) 表中数値の単位 : wt-ppm

* : 試料A (: シリコン材料) のリンの湿式分析値 : 0.08wt-ppm

** : 試料B (: シリコン材料) のリンの湿式分析値 : 0.15wt-ppm

【0042】

【表2】

試料No.	ホウ素含有率	
	試料C *	試料D **
1	0.15	0.32
2	0.18	0.27
3	0.19	0.30
平均値	0.173	0.297
σ	0.021	0.025

備考) 表中数値の単位 : wt-ppm

* : 試料C (: シリコン材料) のホウ素の湿式分析値 : 0.17wt-ppm

** : 試料D (: シリコン材料) のホウ素の湿式分析値 : 0.29wt-ppm

【0043】(比較例) 前記した図3に示す本発明の分析装置を用い、リン濃度およびホウ素濃度が既知のシリコン試料を用いて①リンに関する発光強度とリン濃度との相関式である検量線および②ホウ素に関する発光強度とホウ素濃度との相関式である検量線を作成した。

【0044】得られた検量線を、図4、図5に示す。なお、図4、図5の縦軸の発光強度の単位a.u.は任意単位を示す。図4、図5と図1、図2との対比で明らかなように、発光強度とリン濃度、ホウ素濃度との検量線(図4、図5)は、P含有率、B含有率が0.4wt-ppm以下においてバラツキが大きく、これらの検量線を用いて図1、図2、表1、表2に示したような微量のリン、ホウ素の精度の良い定量は不可能である。

【0045】表3、表4に、リン、ホウ素の含有率の高いシリコン材料について下記方法で定量分析を行った結果を示す。

〔リン含有率 : 〕

(a) 直接法 ; リン濃度が既知のシリコン試料についての

リンの発光強度とリン濃度との相関式である検量線と、シリコン材料のリンの発光強度とからリン含有率を求めた。

【0046】すなわち、本直接法においては、リンのバックグラウンド補正、ケイ素の発光強度比補正は行っていない。

$$\text{発光強度比 (P/Si)} = (\text{リンの発光強度}) / (\text{ケイ素の発光強度}) \cdots (3)$$

すなわち、上記した発光強度比 (P/Si) 法においては、リンのバックグラウンド補正は行っていない。

〔ホウ素含有率：〕

ケイ素の発光強度比法；ホウ素濃度が既知のシリコン試料について、下記式(4)で示される発光強度比 (B/S

$$\text{発光強度比 (B/Si)} = (\text{ホウ素の発光強度}) / (\text{ケイ素の発光強度}) \cdots (4)$$

すなわち、上記した発光強度比 (B/Si) 法においては、ホウ素のバックグラウンド補正は行っていない。なお、ホウ素の場合、上記した式(4)で示されるケイ素の発光強度比補正を行わない場合、分析値のバラツキが大きく、ホウ素の精度の良い定量は不可能であった。

【0049】表1と表3との対比、および表2と表4との対比から明らかなように、リンの発光強度、ホウ素の発光強度に加えて、リン、ホウ素のバックグラウンドの

(b) ケイ素の発光強度比法；リン濃度が既知のシリコン試料について、下記式(3)で示される発光強度比 (P/Si) とリン濃度との相関式である検量線を求め、得られた検量線とシリコン材料の下記式(3)で示される発光強度比 (P/Si) とからリン含有率を求めた。

【0047】

i) とホウ素濃度との相関式である検量線を求め、得られた検量線とシリコン材料の下記式(4)で示される発光強度比 (B/Si) とからホウ素含有率を求めた。

【0048】

発光強度、ケイ素の発光強度の両者を用いる本発明の分析方法、分析装置によれば、高純度シリコン中のサブppm以下への定量下限向上を達成でき、サブppm以下の微量リン、微量ホウ素を精度に優れた方法で分析することが可能であることが分かる。

【0050】

【表3】

試料No.	リン含有率	
	直接法 *	ケイ素の発光強度比法 **
1	0.26	0.22
2	0.21	0.26
3	0.34	0.29
平均値	0.27	0.26
σ	0.07	0.03

備考) 表中数値の単位：wt-ppm

試料(：シリコン材料)のリンの湿式分析値：0.2wt-ppm

*：リン濃度既知のシリコン試料のリンの発光強度とリン濃度との検量線と、シリコン材料のリンの発光強度とから得られたリン含有率(：リンのバックグラウンド補正、ケイ素の発光強度比補正無し)。

**：リン濃度既知のシリコン試料の前記した式(3)の発光強度比(P/Si)とリン濃度との検量線と、シリコン材料の発光強度比(P/Si)とから得られたリン含有率(：リンのバックグラウンド補正無し)。

【0051】

【表4】

試料No.	ホウ素含有率
	ケイ素の発光強度比法 *
1	1. 3
2	1. 4
3	1. 7
平均値	1. 5
σ	0. 188

備考) 表中数値の単位: wt-ppm

試料 (: シリコン材料) のホウ素の湿式分析値: 1. 6 wt-ppm

*: ホウ素濃度既知のシリコン試料の前記した式(4)の発光強度比(B/Si)とホウ素濃度との検量線と、シリコン材料の発光強度比(B/Si)とから得られたホウ素含有率 (: ホウ素のバックグラウンド補正無し)。

【0052】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、高純度シリコン中のサブppm レベル以下の微量リン、微量ホウ素を、簡便な方法で高精度かつ極めて迅速に分析することが可能となった。すなわち、これまで微量分析が困難で、しかも長時間を要していた高純度シリコン中の微量リン、微量ホウ素の定量分析が、このように簡便かつ極めて迅速に実施できるようになったことにより、半導体材料や太陽電池などに使用されるシリコン製造プロセスの解析や反応制御が正確に、また迅速に行えるよう

になり、製品の品質向上や安定生産の面で著しい効果が期待される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わるリンの検量線の一例を示すグラフである。

【図2】本発明に係わるホウ素の検量線の一例を示すグラフである。

【図3】本発明のシリコン材料中のリン、ホウ素の高感度迅速分析装置の一例を示す断面図である。

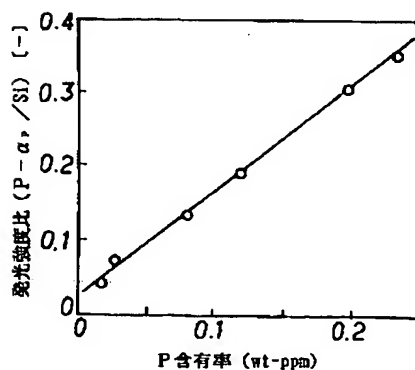
【図4】リンの検量線を示すグラフである。

【図5】ホウ素の検量線を示すグラフである。

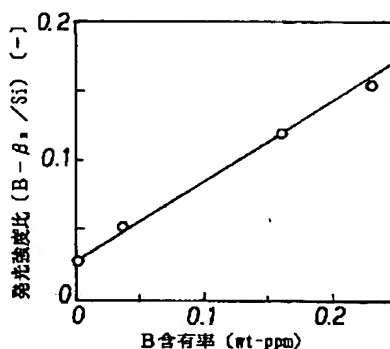
【符号の説明】

- 1 発光部
- 2 発光部に試料を直接挿入するための試料挿入装置
- 3 プラズマ・トーチ
- 4 分光、検出器
- 5 データ処理部
- 6 プラズマ形成ガス
- 7 集光レンズ
- 8 分光部
- 9a, 9b, 9c, 9d, 9e 検出器
- 12 試料カップ
- 13 キャリアガス漏出防止用蓋
- 14 試料カップの軸部
- 15 試料カップ駆動装置
- 16 ガス導入装置
- 20 ICP (高周波誘導結合プラズマ)

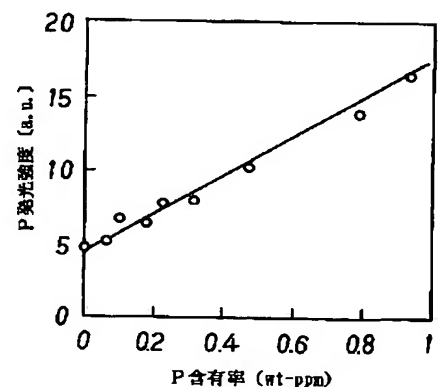
【図1】



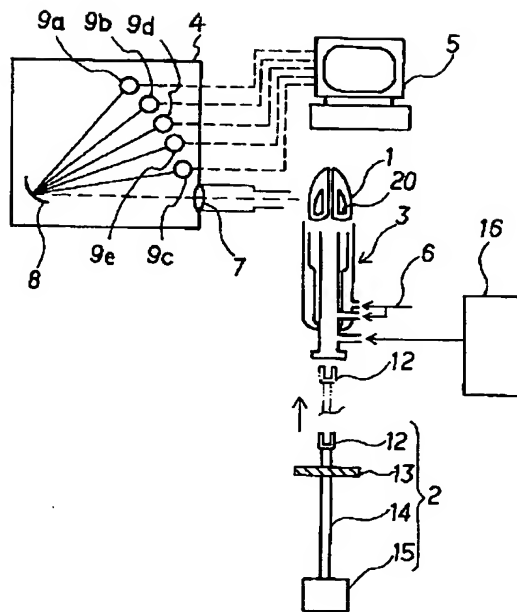
【図2】



【図4】



【図3】



【図5】

